

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-048813**

(43)Date of publication of application : **21.02.2003**

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

A61K 7/42

A61K 7/48

(21)Application number : **2001-233061**

(71)Applicant : **NIPPON UNICAR CO LTD**

(22)Date of filing : **01.08.2001**

(72)Inventor : **MIYANO ATSUSHI**

YAMAMOTO TAKESHI

NOMURA YASUO

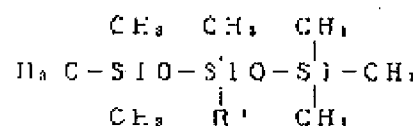
(54) WATER-IN-OIL TYPE EMULSION COMPOSITION AND EMULSION COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-in-oil type emulsion composition (emulsion cosmetic) which gives preferable feelings (moist or refreshing feeling), has excellent spreading characteristics, can form uniform coating films having excellent water repellency, and has excellent storage stability under low temperatures, ordinary temperatures or even high temperatures.

SOLUTION: This water-in-oil type emulsion composition contains (a) 0.1 to 95 wt.% of an oil containing (a1) an alkyl-modified silicon represented by general formula 1 (R1 is a 4 to 30C alkyl), (b) 0.1 to 25 wt.% of a surfactant having an HLB of ≤7, and (c) 4.9 to 95 wt.% of water.

一般式 1 :



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.2005

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

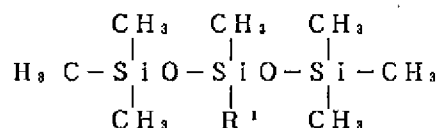
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) the following -- a general formula -- one -- being shown -- having -- alkyl -- denaturation -
- silicone (a1) -- containing -- oils -- zero . -- one - 95 -- mass -- % -- (-- b --) -- HLB -- a value -- seven -
- less than -- a surfactant -- 0.1 - 25 -- mass -- % -- and -- (-- c --) -- water -- 4.9 - 95 -- mass -- % --
containing -- a water-in-oil type -- emulsification -- a constituent .

[Formula 1]

一般式 1 :

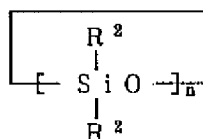


(R¹ is the alkyl group of the carbon atomic numbers 4-30 among a formula.)

[Claim 2] The water-in-oil type emulsification constituent according to claim 1 characterized by containing the annular silicone (a2) shown by the following general formula 2 as a constituent of the aforementioned (a) oils.

[Formula 2]

一般式 2 :

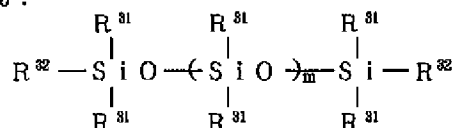


Mutually-independent [of R²] is carried out among [type, the hydrocarbon group shown by C_xH_{2x+1} (x is one or more integers), a hydrogen atom, a hydroxyl group, or a phenyl group content radical is expressed, and n expresses the integer of 3-12.]

[Claim 3] The water-in-oil type emulsification constituent according to claim 1 or 2 characterized by containing the chain-like silicone (a3) shown by the following general formula 3 as a constituent of the aforementioned (a) oils.

[Formula 3]

一般式 3 :

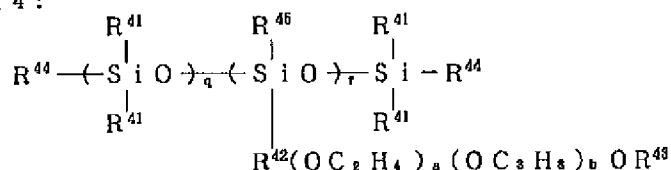


Mutually-independent [of R³¹] is carried out among [type, a methyl group, a phenyl group content radical, or a trimethylsiloxy radical is expressed, mutually-independent [of R³²] is carried out, the radical defined by R³¹, a hydrogen atom, a hydroxyl group, the alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-4, or a vinyl group is expressed, and m is zero or more integers.]

[Claim 4] A water-in-oil type emulsification constituent given in any of claim 1 characterized by containing the polyether denaturation silicone expressed with the following general formula 4 as the aforementioned (b) surfactant thru/or claim 3 they are.

[Formula 4]

一般式 4 :



Mutually-independent [of R41] is carried out among [type, the univalent hydrocarbon group which is not permuted [a hydrogen atom, a permutation, or] is expressed, R42 expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20, and R43 expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of monovalence. On an average, a and b are zero or more numbers, and are a+b>=3, respectively. Mutually-independent [of R44] is carried out, and the radical defined by either R41 or -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 is expressed. R45 The radical defined by either R41 or -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 is expressed, q is zero or more numbers on an average, and r is zero or more numbers on an average. However, the 1 more than radical expressed with -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 exists on an average in a molecule, and average molecular weight is 250-1,000,000.]

[Claim 5] Emulsification cosmetics which consist of a water-in-oil type emulsification constituent given in any of claim 1 thru/or claim 4 they are.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a water-in-oil type emulsification constituent and emulsification cosmetics. In more detail A good emulsification condition is presented and there is no change of temperature and the emulsification condition by the passage of time. Stability, It excels in the stability under a low-temperature environment 0 degree C or less especially, and the feeling of use which felt refreshed fresh is given. At the time of spreading The amelioration effectiveness of the elongation by alkyl denaturation silicone is demonstrated notably. It not only forms a uniform spreading side, but It is related with the emulsification cosmetics excellent in the prevention effectiveness of messy makeup which consist of a water-in-oil type emulsification constituent in which good water repellence can be shown after spreading, and water-in-oil type emulsification constituent concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the emulsification constituent of a water-in-oil type (W/O mold), the improvement in a feeling of use, temperature stability, etc. is planned, and various attempts are made. using volatile silicone oil as oils -- smoothly -- admiration -- improvement in feeling of use, such as admiration, is achieved in the least. For example, the emulsification cosmetics which become JP,2000-219609,A from volatile silicone oil, an organic denaturation clay mineral, and the water-in-oil type emulsification constituent with sufficient stability with which the value of HLB contains seven or less emulsifier and the emulsification constituent concerned are indicated.

[0003] However, the emulsification constituent of the water-in-oil type which contains volatile silicone oil as a principal component of oils has the problem that it does not return to the emulsification condition before freezing even if an emulsification condition is destroyed and it thaws this by being inferior to the emulsion stability under hot environments, and being easy to freeze under a low-temperature environment, and moreover freezing. Moreover, in the water-in-oil type emulsification constituent which uses only volatile silicone as oils, sufficient water repellence cannot be given to a spreading side, but when it considers as cosmetics, there is also a problem of being easy to generate messy makeup. Moreover, since the water-in-oil type emulsification constituent which uses only volatile silicone as oils does not have the enough elongation at the time of spreading, they are not freshness and the thing which can be satisfied in admiration in the least.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For this reason, in the emulsification setup-of-tooling product of a water-in-oil type, high temperature oxidation stability and freeze thaw stability (stability of the emulsification condition when freezing especially) were good, and freshness and development of the product in which feeling of use, such as admiration, is excellent in the least, and it can be satisfied with elongation and water repellence of a product were desired.

[0005] As a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem, as a principal component of oils, instead of volatile silicone, it excelled in emulsion stability, and the water-in-oil type emulsification constituent containing specific

alkyl denaturation silicone gives the outstanding feeling of use, and came to complete this invention for the ability of the prevention effectiveness of the water repellence and messy makeup after spreading etc. to be made to improve based on a header and this knowledge.

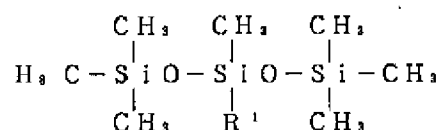
[0006]

[Means for Solving the Problem] namely, -- a claim -- one -- starting -- a water-in-oil type -- emulsification -- a constituent -- (-- a --) -- the following -- a general formula -- one -- being shown -- having -- alkyl -- denaturation -- silicone (a1) -- containing -- oils -- [-- the following -- "-- (-- a --) -- a component -- " -- **** -- saying .] 0. The value of one to 95 mass % and (b) HLB also calls it "(b) Component" below surfactant [of seven or less.] It is also called "(c) Component" 0.1 to 25 mass %, and below (c) water [.] It is characterized by containing 4.9 - 95 mass %.

[0007]

[Formula 5]

一般式 1 :



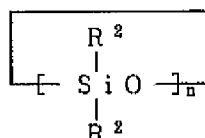
[0008] (R1 is the alkyl group of the carbon atomic numbers 4-30 among a formula.)

[0009] The water-in-oil type emulsification constituent concerning claim 2 is characterized by containing the annular silicone (a2) (volatile silicone) shown by the following general formula 2 with said alkyl denaturation silicone (a1) as oils which constitute the aforementioned (a) component.

[0010]

[Formula 6]

一般式 2 :

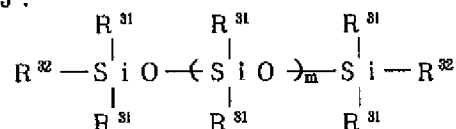


[0011] Mutually-independent [of R2] is carried out among [type, the hydrocarbon group shown by C_xH_{2x+1} (x is one or more integers), a hydrogen atom, a hydroxyl group, or a phenyl group content radical is expressed, and n expresses the integer of 3-12.]

[0012] The water-in-oil type emulsification constituent concerning claim 3 is characterized by containing the chain-like silicone (a3) shown by the following general formula 3 with said alkyl denaturation silicone (a1) as oils which constitute the aforementioned (a) component.

[Formula 7]

一般式 3 :



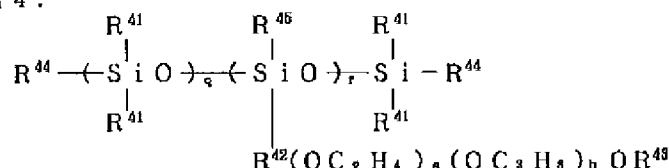
[0013] Mutually-independent [of R31] is carried out among [type, a methyl group, a phenyl group content radical, or a trimethylsiloxy radical is expressed, mutually-independent [of R32] is carried out, the radical defined by R31, a hydrogen atom, a hydroxyl group, the alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-4, or a vinyl group is expressed, and m is zero or more integers.]

[0014] The water-in-oil type emulsification constituent concerning claim 4 is characterized by containing the polyether denaturation silicone expressed with the following general formula 4 as the aforementioned (b) component.

[0015]

[Formula 8]

一般式 4 :



[0016] Mutually-independent [of R41] is carried out among [type, the univalent hydrocarbon group which is not permuted [a hydrogen atom, a permutation, or] is expressed, R42 expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20, and R43 expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of monovalence. On an average, a and b are zero or more numbers, and are a+b>=3, respectively. Mutually-independent [of R44] is carried out, and the radical defined by either R41 or -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 is expressed. R45 The radical defined by either R41 or -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 is expressed, q is zero or more numbers on an average, and r is zero or more numbers on an average. However, the 1 more than radical expressed with -R42(OC two H4) a b OR (OC three H6)43 exists on an average in a molecule, and average molecular weight is 250-1,000,000.]

[0017] The emulsification cosmetics concerning claim 5 are characterized by consisting of a water-in-oil type emulsification constituent of this invention.

[0018]

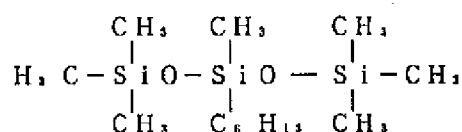
[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail.

The (a) components of the water-in-oil type emulsification constituent of <(a) Component> this invention are oils (oily component) which contain said alkyl denaturation silicone (a1) as an indispensable component. the above-mentioned general formula 1 showing alkyl denaturation silicone (a1) -- setting -- R1 the carbon atomic number of an alkyl group expressed is set to 4-30 -- having -- desirable -- 6-20 -- it is more preferably referred to as 8-12. As an example of alkyl denaturation silicone (a1), they are the following formula (I) - (VII). Although the compound shown can be illustrated, it is not limited to these.

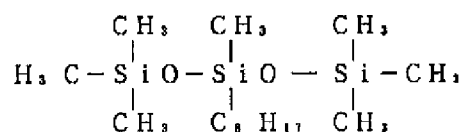
[0019]

[Formula 9]

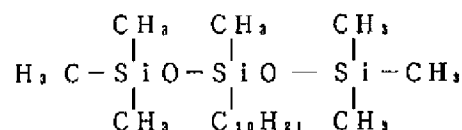
(I)



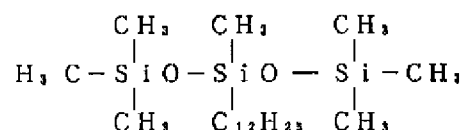
(II)



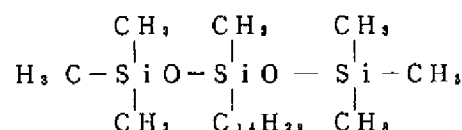
(III)



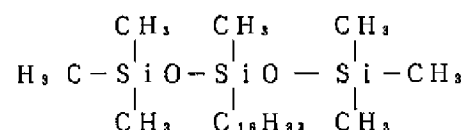
(IV)



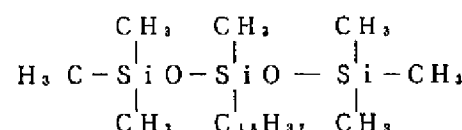
(V)



(VI)



(VII)



[0020] Although the (a) component of the water-in-oil type emulsification constituent of this invention may consist of only said alkyl denaturation silicone (a1), it can use other oils (oily component) together as what constitutes the (a) component. Volatile silicone can be mentioned as oils used together with alkyl denaturation silicone (a1). As volatile silicone, the annular silicone (a2) shown by the above-mentioned general formula 2 can be mentioned here as a suitable thing.

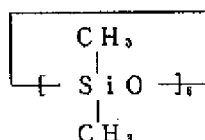
[0021] The inside of the above-mentioned general formula 2 showing this annular silicone (a2), and R2 Mutually-independent is carried out, the hydrocarbon group shown by $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x is one or more integers), a hydrogen atom, a hydroxyl group, or a phenyl group content radical is expressed, and it is desirable that they are a methyl group or a phenyl group. Moreover, as for n , it is desirable that it is the integer of 3-12 and is the integer of 4-6.

[0022] Especially, as an example of suitable annular silicone (a2), although the compound shown by following type (VIII)-(X) can be illustrated, it is not limited to these.

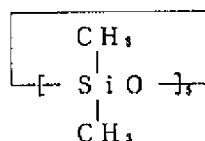
[0023]

[Formula 10]

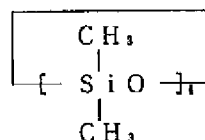
(VIII) ドデカメチルシクロヘキサシロキサン



(IX) デカメチルシクロペンタシロキサン



(X) オクタメチルシクロテトラシロキサン

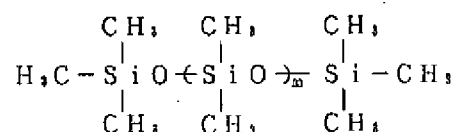


[0024] Furthermore, the chain-like silicone (a3) shown by the above-mentioned general formula 3 can be mentioned as a suitable thing as oils used together with alkyl denaturation silicone (a1). Among the above-mentioned general formula 3 showing this chain-like silicone (a3), mutually-independent [of R31] is carried out, it expresses a methyl group, a phenyl group content radical, or a trimethylsiloxy radical, and it is desirable that they are a methyl group or a phenyl group. Moreover, among the above-mentioned general formula 3, mutually-independent [of R32] is carried out, it expresses the radical (a methyl group, a phenyl group content radical, or trimethylsiloxy radical) defined by R31, a hydrogen atom, a hydroxyl group, the alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-4, or a vinyl group, and it is desirable that it is a methyl group. Moreover, several m repeats are zero or more integers, and can choose the chain-like silicone (a3) of various polymerization degree according to the description required of an emulsification constituent (cosmetics). As suitable chain-like silicone (a3), it is the dimethylpolysiloxane and the following formula (XII) which are shown by the following formula (XI). Although the methylphenyl polysiloxane shown can be illustrated, it is not limited to these.

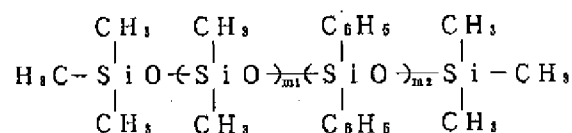
[0025]

[Formula 11]

(XI)



(XII)



(式中、m1 および m2 は 0 以上の数である。)

[0026] Furthermore, silicone oil other than annular silicone (a2) and chain-like silicone (a3), a liquefied isoparaffin system hydrocarbon, an ester system hydrocarbon, paraffin hydrocarbon, squalane, a lanolin derivative, higher alcohol, an avocado oil, palm oil, beef tallow, jojoba oil, a polyalkylene glycol polyether and its carboxylic-acid oligo ester compound, a terpene hydrocarbon oil, etc. can be

mentioned as oils used together with alkyl denaturation silicone (a1).

[0027] Here as an isoparaffin system hydrocarbon The isoparaffin system hydrocarbon in the range whose boiling point in ordinary pressure is 60-260 degrees C can be mentioned. for example, Isopar A by the Exxon company (trademark), this C, and this D -- said -- E -- said -- G -- said -- H -- said -- K -- said -- L -- said -- M, shell ZORU 71 (trademark) of a shell company, and Philip's Sol Thor 100 (trademark) -- said -- 130 -- said -- 220 etc. can be mentioned.

[0028] As an ester system hydrocarbon, myristic-acid isopropyl, palmitic-acid isopropyl, 2-ethylhexanoic acid cetyl, 2-ethylhexanoic acid isocetyl, a Tori 2-ethylhexanoic acid glycerol, Tori 2-ethylhexanoic acid trimethylol propane, the Tori (capryl lactam capric acid) glycerol, Tori isostearic acid glyceryl, hydroxy stearic acid 2-ethylhexyl, A tetra-2-ethylhexanoic acid pen TAERI slit, neopentylglycol dicaprate, Myristic-acid octyldodecyl, palmitic-acid octyl, palmitic-acid iso octyl, Stearic acid octyl, stearic acid iso octyl, butyl stearate, Myristic-acid Millis Chill, stearic acid stearyl, iso nonoic acid iso nonyl, Iso nonoic acid isodecyl, iso nonoic acid iso tridecyl, iso nonoic acid 2-ethylhexyl, Isostearic acid isopropyl, isostearic acid 2-hexyldecyl, Isostearic acid propylene glycol, a JIISO stearic acid polyethylene glycol, A tetra-isostearic acid pen TAERI slit, iso palmitic-acid octyl, viva -- phosphoric-acid isocetyl and viva -- phosphoric-acid octyldodecyl and lactic-acid octyldodecyl -- Diisobutyl adipate, di-2-ethylhexyl succinate, JI 2-ethylhexanoic acid neopentyl glycol, Mono-isostearic acid poly glyceryl, JIISO stearic acid poly glyceryl, Tori isostearic acid poly glyceryl, tetra-isostearic acid poly glyceryl, lauric-acid hexyl, dimer acid diisopropyl, etc. can be mentioned.

[0029] If the alkyl denaturation silicone (a1) to (a) component whole quantity carries out comparatively as a (a) component of the water-in-oil type emulsification constituent of this invention when using together alkyl denaturation silicone (a1) and other oils (oily component), it is especially carried out to more than 5 mass % preferably more than 1 mass % desirable still more preferably that it is more than 0.1 mass %. (a) When too little [the rate of the alkyl denaturation silicone (a1) to the component whole quantity], in the emulsification constituent obtained, the good water resisting property and good water repellence of a feeling of use and the amelioration effectiveness of elongation of having felt refreshed, and a formation paint film are not acquired.

[0030] Moreover, in the water-in-oil type emulsification constituent (emulsification constituent concerning claim 2) of this invention containing annular silicone (a2), if the annular silicone (a2) concerned to (a) component whole quantity carries out comparatively, it is desirable that it is 5 - 95 mass %. Moreover, in the water-in-oil type emulsification constituent (emulsification constituent concerning claim 3) of this invention containing chain-like silicone (a3), if the chain-like silicone (a3) concerned to (a) component whole quantity carries out comparatively, it is desirable that it is 0.5 - 95 mass %.

[0031] The content rate of the (a) component in the water-in-oil type emulsification constituent of this invention is usually made into 0.1 - 95 mass %, and is preferably made into 0.1 - 60 mass %. (a) When the content rate of a component is under 0.1 mass % (too little [oils]), outstanding engine performance and effectiveness resulting from alkyl denaturation silicone (a1) are not not only acquired, but it cannot fully demonstrate the engine performance as emulsification cosmetics. On the other hand, when this rate exceeds 95 mass % (oils are excessive), a suitable feeling of use is spoiled.

[0032] The value of HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) of the surfactant contained as a (b) component of the water-in-oil type emulsification constituent of <(b) Component> this invention is seven or less thing. In the surfactant with which the value of HLB exceeds 7, a water-in-oil type emulsification constituent stable since the hydrophilic property is too high cannot be prepared, and it is not desirable.

[0033] In this invention, the value of HLB of a surfactant is calculated with the following formula from the number A of overcast measured as follows.

[0034] $A \times 0.89 + 1.11$ HLB = overcast [0035] (Measuring method of the number A of overcast) According to a well-known approach [a "surfactant handbook" besides West Ichiro, 324 - 325 term, and Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. (1965)], the number A of overcast is the following, and is made and measured. Weighing capacity of the 2.5g of the anhydrous samples is carried out, ethanol is added 98%, and the volume is set at 25ml (25ml measuring flask use). Next, this is isolated preparatively with 5ml

transfer pipet, and it titrates with a phenolated water solution 2% using 25ml view let, putting into 50ml beaker, maintaining at 25-degree C constant temperature, and stirring (magnetic stirrer use). ml of 2% phenolated water solution which made the terminal point the place where liquid became muddy, and this titration took -- let a number be the number A of overcast.

[0036] (b) The values of HLB which constitutes a component are glycerine fatty acid esters, such as sorbitan fatty acid ester; glycerol monostearate, such as sorbitan monolaurate, sorbitan monoisostearate, and sorbitan tristearate, and glycerol monooleate, as seven or less surface active agent, for example ;P Polyoxyethylene hydrogenated castor oil, such as OE (5) hydrogenated castor oil, POE (7.5) hydrogenated castor oil, and POE (10) hydrogenated castor oil; polyether denaturation silicone etc. is mentioned.

[0037] Especially, the polyether denaturation silicone expressed with the above-mentioned general formula 4 is desirable. (b) Among the above-mentioned general formula 4 showing polyether denaturation silicone suitable as a component, carry out mutually-independent [of R41], it expresses the univalent hydrocarbon group which is not permuted [a hydrogen atom, a permutation, or], and it is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group. Moreover, R42 expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20, and it is desirable that it is the divalent hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 3-6. Moreover, R43 expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of monovalence, and it is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group. As for a and b, it is desirable respectively that it is zero or more numbers (however, it is $a+b \geq 3$), and is the number of 0-60 on an average. R44 and R45 are the univalent hydrocarbon group which is not permuted [the hydrogen atom defined by R41, a permutation, or] or a radical defined by $-R42(OC \text{ two } H_4) a b OR (OC \text{ three } H_6)_{43}$, respectively. As for q, it is desirable that it is zero or more numbers on an average, and is the number of 1-500 on an average. As for r, it is desirable that it is zero or more numbers on an average, and is the number of 1-100 on an average. In the molecule of this polyether denaturation silicone, the 1 more than radical expressed with $-R42(OC \text{ two } H_4) a b OR (OC \text{ three } H_6)_{43}$ exists on an average. Moreover, average molecular weight of the polyether denaturation silicone concerned is set to 250-1,000,000.

[0038] (b) R41 [in / as polyether denaturation silicone which can be especially used suitably as a component / the above-mentioned general formula 4] -- hydrogen atom or methyl group; q -- an average -- number; r of 1-500 -- an average -- number [of 1-100]; -- a and b can mention on an average what is the number of 0-35, respectively. Such polyether denaturation silicone of structure is marketed as "SILWET FZ-2191", "SILWET SS-2803" (Nippon Unicar make), etc.

[0039] Seven or less surfactant has the independent value of HLB illustrated above, or it can use it as a (b) component by combining two or more sorts. The content rate of the (b) component in the water-in-oil type emulsification constituent of this invention is usually made into 0.1 - 25 mass %, and is preferably made into 0.5 - 10 mass %. (b) As for the content rate of a component, it is not desirable from a viewpoint of a feeling of use to be unable to obtain the constituent which presents the stable emulsification condition, and for stickiness to arise in the water-in-oil type emulsification constituent obtained, and not to give freshness on the other hand, if this rate exceeds 25 mass % etc. at under 0.1 mass %.

[0040] The water contained as a (c) component of the water-in-oil type emulsification constituent of < (c) Component > this invention is a component which mainly constitutes an internal phase (aqueous phase), and purified water etc. can be suitably used for it. In addition, some water contained as a (c) component may exist in the external phase (oil phase). the content rate of the (c) component in the water-in-oil type emulsification constituent of this invention is usually made into 4.9 - 95 mass % -- having -- desirable -- 25 - 90 mass % -- it considers as 50 - 90 mass % still more preferably. (c) A feeling of use with the content rate of a component suitable at under 4.9 mass % is spoiled. On the other hand, when this content rate exceeds 95 mass %, the effectiveness and the engine performance as emulsification cosmetics cannot be obtained.

[0041] The organic denaturation clay mineral may contain in the water-in-oil type emulsification constituent (emulsification cosmetics) of this invention. Especially as this organic denaturation clay

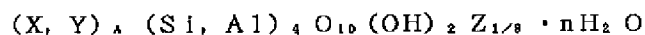
mineral, it is not limited and the well-known organic denaturation clay mineral generally used in cosmetics etc. can be used. Especially, the cation denaturation clay mineral which processed the water expansive clay mineral with the quarternary-ammonium-salt mold cationic surface active agent is used suitably.

[0042] As a water expansive clay mineral, it is the stratified silicate mineral which belongs, for example to a smectite group, and clay minerals, such as colloid nature hydrated Al silicates which has 3 layer structures shown by the following general formula 5, are mentioned here.

[0043]

[Formula 12]

一般式 5 :



[0044] (Among a formula, X expresses aluminum, FeIII, MnIII, and CrIII; Y expresses Mg, FeII, and nickel, Zn and Li; Z expresses K, Na, and calcium, and; A expresses the number of 2-3.)

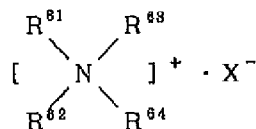
[0045] Specifically, there are KUNIPIA, smecton (all are the Kunimine Industries make), veegum (BANDA build company make), RAPONAITO (product made from RAPORUTE), etc. as nature, such as a montmorillonite, saponite, and hectorite, or a montmorillonite group [commercial item of synthetic compounds [that by which the (OH) radical in the above-mentioned general formula 5 was permuted with the fluorine in this case].] And in the synthetic mica [commercial item known under the name of sodium-silicic-mica sodium or a lithium TENIO light, there is DAIMO night and fluorine 4 silicon mica (all are Topy Industries, Ltd. make)] etc., and these can be used suitably. These water expansive clay minerals can choose and use one sort or two sorts or more for arbitration.

[0046] The quarternary-ammonium-salt mold cationic surface active agent used in order to process a water expansive clay mineral is a compound expressed with the following general formula 6.

[0047]

[Formula 13]

一般式 6 :



[0048] (Among a formula, R61 expresses the alkyl group or benzyl of the carbon atomic numbers 10-22; R62 express a methyl group or the alkyl group of the carbon atomic numbers 10-22, R63 and R64 express the alkyl group or hydroxyalkyl radical of the carbon atomic numbers 1-3 independently, respectively, and; X expresses a halogen atom or methyl sulfate residue.)

[0049] As an example of the compound shown by the above-mentioned general formula 6 Dodecyl trimethylammonium chloride, MIRISU chill trimethylammonium chloride, Cetyl trimethylammonium chloride, stearyl trimethylammonium chloride, Alkyl trimethylammonium chloride, behenyl trimethylammonium chloride, Milli still dimethylethyl ammonium chloride, cetyldimethyl ethylammonium chloride, Stearyl dimethylethyl ammonium chloride, alkyl dimethyl ethylammonium chloride, Behenyl dimethylethyl ammonium chloride, MIRISUCHIRU diethyl methylammonium chloride, Cetyl diethyl methylammonium chloride, stearyl diethyl methylammonium chloride, Alkyl diethyl methylammonium chloride, behenyl diethyl methylammonium chloride, Benzyl dimethyl MIRISUCHIRU ammonium chloride, benzyl dimethyl cetyl ammonium chloride, Benzyl dimethyl stearyl ammonium chloride, benzyl dimethyl behenyl ammonium chloride, Benzyl methylethyl cetyl ammonium chloride, benzyl methylethyl stearyl ammonium chloride, What replaced with distearyldimethylbenzylammonium chloride, dibehenyl dihydroxyethyl ammonium chloride, and the chloride of each above-mentioned compound, and was used as the bromide compound is further mentioned for dipalmityl propylethylammonium methylsulfate etc. These quarternary-ammonium-salt mold cationic surface active agent can choose and use one sort or two sorts or more for arbitration.

[0050] The cation denaturation clay mineral processed with the quarternary-ammonium-salt mold cationic surface active agent is commercially available, for example, is marketed as "Benton 38" (the National red company make), "veegum ultra" (BANDA build company make), etc., and can use these suitably.

[0051] In addition, a nonionic surfactant may be used together in case a water expansive clay mineral is processed with the above-mentioned quarternary-ammonium-salt mold cationic surface active agent.

[0052] As such a nonionic surfactant, an ethylene oxide addition mold surfactant, a polyhydric-alcohol fatty-acid-ester mold surfactant, the Nonion denaturation silicone surfactant, etc. are mentioned, for example.

[0053] As an ethylene oxide addition mold surfactant Specifically The 2-30 mol addition (it abbreviates to "POE (2-30) etc." hereafter) oleyl ether of polyoxyethylenes, POE (2-35) stearyl ether, the POE (2-20) lauryl ether, The POE (1-20) alkylphenyl ether, POE (6-18) behenyl ether, The POE(5-25)2-DESHIRU pentadecyl ether, the POE(3-20)2-decyl tetradecyl ether, Ether mold surfactants, such as the POE(3-20)2-decyl tetradecyl ether and the POE(8-16)2-octyl DESHIRU ether ;P OE (4-60) hydrogenated castor oil, POE (3-14) fatty acid monoester, POE (6-30) fatty-acid diester, Ester mold surfactants, such as the POE (5-20) sorbitan fatty-acid ether ;P OE (2-30) guru seryl monoisostearate, Ether ester mold surfactants, such as POE (10-60) guru auction RUTORI isostearate, POE (7-50) hydrogenated-castor-oil monoisostearate, and POE (12-60) hydrogenated-castor-oil TORIISO stearate, etc. are illustrated.

[0054] As a polyhydric-alcohol fatty-acid-ester mold surface active agent, polyglyceryl fatty acid ester, such as decaglyceryl tetra-olate, hexa glyceryl TORIISO stearate, tetra-glyceryl diisostearate, and diglyceryl diisostearate, glyceryl monoisostearate, glyceryl mono-olate, etc. are specifically illustrated.

[0055] As an Nonion denaturation silicone surface active agent, denaturation silicone, such as a dimethylpolysiloxane polyoxyalkylene copolymer, etc. is specifically mentioned.

[0056] An addition component can be blended with arbitration in the range which does not spoil the effectiveness of this invention besides the (a) component which is oils, and an organic denaturation clay mineral (arbitration component) in the oil phase which turns into an external phase (continuous phase) of the water-in-oil type emulsification constituent of this invention. As this addition component, an oil solubility macromolecule, powder, macromolecule granulation, etc. can usually be blended as a component used for cosmetics, quasi drugs, etc., for example.

[0057] An addition component can be blended with arbitration in the range which does not spoil the effectiveness of this invention besides the water which is the (c) component in the aqueous phase which turns into an internal phase of the water-in-oil type emulsification constituent of this invention. As a component which constitutes the aqueous phase, for example as a component used for cosmetics, drugs, quasi drugs, etc., although a water-soluble ultraviolet ray absorbent besides being chelating agents, such as buffers, such as water-soluble active substances, such as vitamins, such as vitamin B group, vitamin C and its derivative, pantothenic acid and its derivative, and a biotin, sodium glutamate, an arginine, an aspartic acid, a citric acid, a tartaric acid, and a lactic acid, and EDTA, etc., various coloring matter, etc. can be blended, it is not limited to these.

[0058] The internal phase (aqueous phase) of the emulsification constituent of this invention may consist of an oil-in-water type (O/W mold) emulsion which comes to distribute the particle which consists of oils, and the emulsification constituent (O/W/O emulsion) which makes such an emulsion an internal phase (particulate material) is also included by the range of this invention.

[0059] In the range which does not spoil the effectiveness of this invention, polyhydric alcohol, its derivative, and a moisturizer can be blended with the water-in-oil type emulsification constituent of this invention, and, thereby, a moisturizing effect can be raised to it.

[0060] Here as polyhydric alcohol and its derivative Ethylene glycol, propylene glycol, a trimethylene glycol, 1, 2-butylene glycol, 1, 3-butylene glycol, tetramethylene glycol, 2, 3-butylene glycol, pentamethylene glycol, 2-butene-1, 4-diol, Divalent alcohol, such as hexylene glycol and octylene glycol; A glycerol, Trivalent tetravalent pentavalent alcohol [, such as alcoholic; pentaerythritol /, such as alcoholic; xylitol], such as trimethylol propane, 1 and 2, and 6-hexane triol; A sorbitol, Alcohol of 6

**, such as a mannitol; A diethylene glycol, dipropylene glycol, Triethylene glycol, a polypropylene glycol, triglycerol, Polyhydric-alcohol copolymers, such as a tetra-glycerol and polyglycerin; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol NOMOBU chill ether, Ethylene glycol monophenyl ether, the ethylene glycol mono-hexyl ether, The ethylene glycol mono--2-methylhexyl ether, the ethylene glycol isoamyl ether, Ethylene glycol benzyl ether, ethylene glycol isopropyl ether, Ethylene glycol wood ether, ethylene glycol diethylether, Alcoholic divalent alkyl ether, such as ethylene glycol dibutyl ether; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, A diethylene glycol, wood ether, diethylene-glycol diethylether, Diethylene-glycol dibutyl ether, the diethylene-glycol methylethyl ether, The triethylene glycol monomethyl ether, the triethylene glycol monoethyl ether, The triethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, Propylene glycol mono-isopropyl ether, dipropylene glycol methyl ether, Alcoholic divalent alkyl ether, such as dipropylene glycol ethyl ether and dipropylene glycol butyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate, Ethylene-glycol-monophenyl-ether acetate, an ethylene glycol JIAJI bait, Ethylenglycol disuccinate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Diethylene glycol monobutyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, Alcoholic divalent ether ester, such as propylene glycol monophenyl ether acetate; KISHIRU alcohol, Glycerol monoalkyl ether, such as a selachyl alcohol and batyl alcohol; A sorbitol, Maltitol, a maltotriose, a mannitol, cane sugar, erythritol, A glucose, a fructose, a starch part glycolysis, a maltose, xylitose, A GURISO lid besides sugar-alcohol, such as starch part glycolysis higher alcohol prepared by reduction, Tetrahydro furfuryl alcohol, POE tetrahydro furfuryl alcohol, POP butyl ether, POP-POE butyl ether, the chill polyoxypropylene glycerol ether, the POP glycerol ether, a POP glycerol ether phosphoric acid, POP, the POE PENTAE lisle toll ether, etc. are mentioned.

[0061] As a moisturizer, chondroitin sulfate, hyaluronic acid, mucoitinsulfuric acid, a trichosanthes seed acid, atelocollagen, cholesteryl-12-hydroxystearate, sodium lactate, a bile acid mono-salt, a dl-pyrrolidone carboxylic-acid mono-salt, a short chain fusibility collagen, an ISAYOIYOBARA extract, the Achillea millefolium extract, etc. are mentioned.

[0062] Moreover, it is the range which does not spoil the suitable feeling of use of the water-in-oil type emulsification constituent of this invention etc., and it is also possible to blend a water soluble polymer. As such a water soluble polymer, a natural water soluble polymer, the water soluble polymer of a semisynthesis, a composite water soluble polymer, an inorganic water soluble polymer, etc. are mentioned.

[0063] As a natural water soluble polymer, animal system water soluble polymers, such as microorganism system water soluble polymer; collagens, such as vegetable system water soluble polymer; xanthan gum, such as gum arabic, a tragacanth gum, galactan, Cyamoposis Gum, carob gum, karaya gum, a carrageenan, pectin, agar, KUINSU seed (quince), ARUGE colloid (KASSOU extractives), starch (rice, corn, a potato, wheat), and glycyrrhizic acid, a dextran, SAKUSHINO glucan, and a pullulan, casein, albumin, and gelatin, etc. are mentioned, for example.

[0064] As a water soluble polymer of a semisynthesis, for example Carboxymethyl starch, Starch system water soluble polymers, such as methyl hydroxypropyl starch; Methyl cellulose, A nitrocellulose, ethyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, Hydroxyethyl cellulose, a cellulose sodium sulfate, hydroxypropylcellulose, The cellulose system water soluble polymers in carboxymethylcellulose sodium (CMC), crystalline cellulose, the end of a cellulose, etc.; alginic-acid system water soluble polymers, such as sodium alginate and propylene glycol alginate, etc. are mentioned.

[0065] As a composite water soluble polymer, for example Polyvinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, A polyvinyl pyrrolidone, A carboxyvinyl polymer (Trade name "Carbopol") etc. -- vinyl system water soluble polymer; -- polyoxyethylene system water soluble polymer [, such as a polyethylene glycol (molecular weight 20, 000, 4, 000, 6, 000),]; -- a polyoxyethylene polyoxypropylene copolymer

copolymerization system water soluble polymer -- Acrylic water soluble polymers, such as sodium polyacrylate, polyethylacrylate, and polyacrylamide; polyethyleneimine, a cation polymer, etc. are mentioned.

[0066] As an inorganic water soluble polymer, a bentonite, silicic-acid AlMg (trade name "veegum"), RAPONAITO, hectorite, a silicic acid anhydride, etc. are mentioned, for example.

[0067] The various components usually blended in the field of cosmetics or drugs besides the above-mentioned addition component can be blended with the emulsification constituent of this invention.

[0068] Moreover, it is also possible to blend an anionic surface active agent, a nonionic surface active agent, a cationic surface active agent, an amphoteric surface active agent, etc. in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0069] The water-in-oil type emulsification constituent of this invention is used as skin cosmetics, hair cosmetics, skin external preparations, etc. in cosmetics, quasi drugs, and the drugs field. Since it has the outstanding feeling of use, being used as emulsification cosmetics is desirable.

[0070] The water-in-oil type emulsification constituent of this invention can be manufactured according to a conventional method. If an example of the manufacture approach is shown here, mixing the (a) component (oils) containing alkyl denaturation silicone (a1), and the (b) component (surfactant) to homogeneity (preliminary mixing), and stirring the reserve mixture obtained, the water which is the (c) component can be added gradually and the approach of stirring to homogeneity further can be mentioned. You may add at the time of preliminary mixing with the (a) component and the (b) component, and other arbitration components may be added after emulsification.

[0071]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention to a detail further. In addition, "mass %" shall be meant "%" below. Moreover, the evaluation criteria and the evaluation approach which followed each of the emulsification constituent obtained by the following examples and examples of a comparison are as follows.

[0072] [Feeling of use (freshness)] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "It is fresh."

[0073] (Valuation basis)

the inside of "O":ten persons -- eight or more persons -- the inside of "it is fresh", and reply "O":ten persons -- 6-7 persons -- the inside of "it is fresh", and reply "***":ten persons -- 4-5 persons -- "it is fresh" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- "it is fresh" and a reply [0074] [Feeling of use (in the least admiration)] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "There is admiration in the least."

[0075] (Valuation basis)

the inside of "O":ten persons -- eight or more persons -- the inside of "there is admiration in the least", and reply "O":ten persons -- 6-7 persons -- the inside of "there is admiration in the least", and reply "***":ten persons -- 4-5 persons -- "there is admiration in the least" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- "there is admiration in the least" and a reply [0076] [Elongation] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "There is sufficient elongation."

[0077] (Valuation basis)

the inside of "O":ten persons -- eight or more persons -- the inside of "there is sufficient elongation", and reply "O":ten persons -- 6-7 persons -- the inside of "there is sufficient elongation", and reply "***":ten persons -- 4-5 persons -- "there is sufficient elongation" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- "there is sufficient elongation" and a reply [0078] When I had an emulsification constituent (sample) used for a [prevention effectiveness of messy makeup] 10 person female panel and it worked out in the fields on the fine day with a mean temperature of 30 degrees C, based on the following criteria, it evaluated from the number of those who answered "There is no messy makeup."

[0079] (Valuation basis)

if 6-7 persons do not have [eight or more persons / 4-5 persons] "there is no messy makeup" and reply collapse among "O":ten persons among "there is no messy makeup", and reply "***":ten persons among "there is no messy makeup", and reply "O":ten persons in "there is no messy makeup" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- a reply [0080] [Water repellence] After having the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel and carrying out swimming for 10 minutes to a pool, based on the following criteria, it evaluated from the number of those who answered "There is no change in water repellence from immediately after spreading."

[0081] (Valuation basis)

"O" : 4-5 persons among ten persons among "there is no change in water repellence from immediately after spreading", and reply "***":ten persons among "there is no change in water repellence from immediately after spreading", and reply "O":ten persons "There is no change in water repellence from immediately after spreading", and reply "x" : [eight or more persons] [6-7 persons] below the trinomial in ten persons -- "there is no change in water repellence from immediately after spreading", and a reply [0082] After leaving [freeze-thaw-stability] emulsification constituent (sample) for one month under a -10-degree C temperature condition, the emulsification condition was observed by viewing and it evaluated based on the following criteria.

[0083] (Valuation basis)

abnormalities[in "O":]-less "O": "***": "x": separation of as which the oil float was regarded slightly partly and as which the oil float was regarded was done.

[0084] After leaving a [ordinary temperature stability] emulsification constituent (sample) for one month under a 25-degree C temperature condition, the emulsification condition was observed by viewing and it evaluated based on the same criteria as freeze thaw stability.

[0085] After leaving [high-temperature-oxidation-stability] emulsification constituent (sample) for one month under a 40-degree C temperature condition, the emulsification condition was observed by viewing and it evaluated based on the same criteria as freeze thaw stability.

[0086] According to the combination formula shown in examples 1-9 and the <examples 1-4 of comparison> following table 1, the emulsification constituent (cream) was prepared with the conventional method. It evaluated [each / of the obtained emulsification constituent] about a feeling of use (freshness - in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, water repellence, and stability (low temperature, ordinary temperature, and elevated temperature). A result is shown in the following table 2.

[0087]

[Table 1]

成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
アルキル変性シリコーン (a1) *1	20.0		5.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				
アルキル変性シリコーン (a1) *2		20.0											
環状シリコーン (a2) (デカメチルシクロペンタシロキサン)			15.0	19.0	7.5	10.0		14.0	7.5	15.0	20.0	15.0	10.0
環状シリコーン (a2) (オクタメチルシクロテトラシロキサン)					7.5	5.0				5.0		5.0	10.0
鎖状シリコーン (a3) *3							15.0		7.5				
鎖状シリコーン (a3) *4								1.0					
(b) ポリエーテル変性シリコーン *5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0
(b) ポリエーテル変性シリコーン *6												3.0	
有機変性粘土鉱物 *7	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(c) 精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
ジプロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
L-グルタミン酸ソーダ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0088] *1: The compound shown by the above-mentioned formula (II) (one general formula R1 is -C eight H17)

*2: The compound shown by the above-mentioned formula (IV) (one general formula R1 is -C12H25)

[0089] *3: dimethylpolysiloxane -- [viscosity of 5mm² / s (25 degrees C)] "L-45 (5)" (Nippon Unicar make)

*4: High polymerization dimethylpolysiloxane (7,000 or more polymerization degree) "FZ-3112" (Nippon Unicar make)

[0090] *5: For the inside of a methyl group and a formula, and R42, the inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3 and R43 are [the inside of a methyl group and a formula, and R41 and R45 / the inside of the polyether denaturation silicone and the formula shown by the above-mentioned general formula 4, and R44] the inside of a hydrogen atom and a formula, and a= 10, b= 0, and - type, q= 400, and r=8 and HLB=3.5[0091]. *6: For the inside of a methyl group and a formula, and R42, the inside of divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3 and R43 are [the inside of a methyl group and a formula, and R41 and R45 / the inside of the polyether denaturation silicone and the formula shown by the above-mentioned general formula 4, and R44] the inside of a methyl group and a formula, and a= 8, b= 0, and - type, q= 100, and r=10 and HLB=8[0092].

*7: "Benton 38" (the National red company make)

[0093]

[Table 2]

評価項目	実 施 例									比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
使用感 (みずみずしさ)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	△	△	△
使用感 (さっぱり感)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	△	△	○
伸び	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×	×
化粧崩れの防止効果	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×
撥水性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
低温安定性 (−10℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
常温安定性 (25℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○
高温安定性 (40℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○

[0094] The emulsification constituent concerning examples 1-9 is excellent in a feeling of use (freshness, in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, and water repellence, and excellent in the preservation stability in a large temperature requirement (−10-40 degrees C) so that clearly from the result of Table 2.

[0095] <Example 10> According to the following formula, it mixes at a room temperature, homogeneity distribution of component (6) - (11) and the component (13) was carried out, and the oil phase component (oils and arbitration component) was obtained. On the other hand, the component (2), the component (4), and the component (5) were added to the component (1), what dissolved the component (12) in the component (3) further here was added, and the aqueous-phase component was obtained. This aqueous-phase component was ****(ed) for said oil phase component, the emulsification particle was prepared after homogeneity distribution by the homomixer, and the moisturization cream (emulsification cosmetics) which is the water-in-oil type emulsification constituent of this invention was prepared.

[0096] [Combination formula]

(1) purified water: -- remainder (2) glycine: -- 1.0 mass % (3) -- the compound (a general formula 1) shown by 1 and the 3-butylene-glycol:5.0 mass %(4) trehalose:3.0 mass %(5) dynamite-glycerol:5.0 mass %(6) above-mentioned formula (III) [R1] The alkyl denaturation silicone which consists of *-

C₁₀H₂₁ (a1) : -- 10.0 mass % (7) decamethyl cyclopentasiloxane: -- 6.0 mass % (8) octamethylcyclotetrasiloxane: -- R44 among a methyl group and a formula among polyether denaturation silicone: 2.0 mass % and the formula shown by the 4.0 mass % (9) above-mentioned general formula 4 R42 R41 and R45 among a methyl group and a formula The inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3, R43 The inside of a= 80, and b=0 and a formula, [a hydrogen atom and a formula, and] q= 80 and r=5 and HLB=5.0 (10) organic denaturation clay mineral "Benton 27" (National red company make): 3.0 mass % (11) vitamin-E-acetate: 1.0 mass % (12) methylparaben: optimum dose (13) perfume: optimum dose [0097 --] As a result of evaluating similarly about above-mentioned evaluation criteria [cream / which was obtained / moisturization], the moisturization cream (emulsification constituent concerning an example 10) concerned was excellent in a feeling of use (freshness, in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, and water repellence, and excellent in the preservation stability in a large temperature requirement (-10-40 degrees C).

[0098] <Example 11 (O/W/O mold cream)> According to the following formula, after preparing an O/W emulsion by - (10), the cream which becomes the oil phase component which carried out homogeneity distribution of component (1) component (11) - (15) from O/W/O emulsion by ****(ing) the above-mentioned O/W emulsion and carrying out homogeneity distribution in DISUPA was obtained. The obtained emulsion had good stability and had the outstanding feeling of use.

[0099] [Combination formula]

Polyoxyethylene hydrogenated castor oil : (1) 2.0 mass % 6.0 mass % (2) -- behenyl alcohol: -- 12.0 mass % (3) -- liquid paraffin: -- 3.0 mass % (4) -- vaseline: -- 1.0 mass % (5) -- vitamin-E-acetate: -- (6) -- ion-exchange-water: -- the remainder (7) -- 1 and 3 butylene-glycol: 5.0 mass % (8) ascorbic-acid: 0.5 mass % (9) -- among polyether denaturation silicone: 2.0 mass % and the formula shown by the arbutin: 2.0 mass % (10) phenoxyethanol: optimum dose (11) above-mentioned general formula 4 R44 R42 among a methyl group and a formula for R41 and R45 among a methyl group and a formula The inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3, R43 The inside of a hydrogen atom and a formula, and a= 10, b= 4, and - type, q -- = -- 300 -- r -- = -- ten - HLB -- = -- 3.5 -- (-- 12 --) -- organic -- denaturation -- a clay mineral -- "-- Benton -- 38 -- " (the National red company make) -- : -- 3.0 -- mass -- % -- (-- 13 --) -- decamethyl -- cyclopentasiloxane -- : -- 3.0 -- mass -- % -- (-- 14 --) -- the above -- a formula -- (-- II --) -- being shown -- having -- a compound (a general formula I) [R1] alkyl denaturation silicone (a1): which consists of *-C eight H17 -- 8.0 mass % (15) perfume: -- optimum dose [0100] As a result of evaluating similarly about above-mentioned evaluation criteria [cream / which was obtained / O/W/O mold], the O/W/O mold cream (emulsification constituent concerning an example 11) concerned was excellent in a feeling of use (freshness, in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, and water repellence, and excellent in the preservation stability in a large temperature requirement (-10-40 degrees C).

[0101] <Example 12 (W/O mold sun block)> According to the following formula, oil phase component (1) - (5) was mixed, and it warmed at 55 degrees C. On the other hand, aqueous-phase component (6) - (12) was mixed, and it warmed at 55 degrees C. Subsequently, said aqueous-phase component was dropped into said oil phase component, stirring slowly. After the completion of dropping of the aqueous-phase component concerned, to 40 degrees C, it cooled and stirred slowly. The sun block which consists of W/O emulsion with good stability by this was obtained.

[0102] [Combination formula]

Decamethyl cyclopentasiloxane : (1) The inside of polyether denaturation silicone: 3.5 mass % and the formula shown by the 9.5 mass % (2) above-mentioned general formula 4, R44 R42 among a methyl group and a formula for R41 and R45 among a methyl group and a formula The inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3, R43 The inside of a= 10, and b=0 and a formula, [a hydrogen atom and a formula, and] q= 400 and r=8 and HLB=3.5 (3) isopropyl llano rate: 1.0 mass % -- the compound (one general formula R1 -C8) shown by the (4) lanolin alcohol / mineral-oil (straight mineral oil): 3.5 mass % (5) above-mentioned formula (II) The alkyl denaturation silicone which consists of H17 (a1) : -- 2.0 mass % (6) purified water: -- remainder (7) propylene glycol:

-- 5.0 mass % (8) sodium chloride: -- 0.8 mass % (9) carboxyvinyl polymer: -- 0.3 mass % (10) pH regulator: -- optimum dose (11) antiseptics: -- optimum dose (12) perfume: -- optimum dose [0103] As a result of evaluating similarly about above-mentioned evaluation criteria [sun block / which was obtained / W/O mold], the W/O mold sun block (emulsification constituent concerning an example 12) concerned was excellent in a feeling of use (freshness, in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, and water repellence, and excellent in the preservation stability in a large temperature requirement (-10-40 degrees C).

[0104] <Example 13 (W/O mold sun block)> According to the following formula, oil phase component (1) - (10) was mixed, and it warmed at 65-70 degrees C. On the other hand, aqueous-phase component (11) - (12) was warmed at 65-70 degrees C. Subsequently, the aqueous-phase component was dropped into the oil phase component, stirring slowly. After the completion of dropping of an aqueous-phase component, to 25 degrees C, it cooled and stirred slowly. The sun block which consists of W/O emulsion with good stability by this was obtained.

[0105] [Combination formula]

(1) High polymerization dimethylpolysiloxane :1.0 mass % (The shape of gum) 12.0 mass % (2) -- decamethyl cyclopentasiloxane: -- (3) Inside of polyether denaturation silicone:1.5 mass % and the formula shown by the alkyl denaturation silicone (a1):12.0 mass % (4) above-mentioned general formula 4 which consists of a compound (one general formula R1 is -C eight H17) shown by the above-mentioned formula (II), R44 R42 among a methyl group and a formula for R41 and R45 among a methyl group and a formula The inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3, R43 The inside of a methyl group and a formula, and a= 8, b= 0, and - type, q= 100, r% [=10 and HLB=3.5 (5) lanolin alcoholic:0.75 mass % (6) glyceryl monostearate : The inside of polyether denaturation silicone:3.0 mass % and the formula shown by the 1.75 mass % (7) dipropylene-glycol:5.0 mass % (8) above-mentioned general formula 4, R44 R42 among a methyl group and a formula for R41 and R45 among a methyl group and a formula The inside of the divalent hydrocarbon group and formula of the carbon atomic number 3, R43 The inside of a= 0, and b=10 and a formula, [a methyl group and a formula, and] q= 50 and r=10 and HLB=1.0 (9) titanium-oxide (MT-100 TAYCA):8.0 mass % (10) paraben:0.2 mass % (11) purified-water:54.6 mass % (12) sodium-chloride:0.2 mass % [0106 --] As a result of evaluating similarly about above-mentioned evaluation criteria [sun block / which was obtained / W/O mold], the W/O mold sun block (emulsification constituent concerning an example 13) concerned was excellent in a feeling of use (freshness, in the least admiration), elongation, the prevention effectiveness of messy makeup, and water repellence, and excellent in the preservation stability in a large temperature requirement (-10-40 degrees C).

[0107]

[Effect of the Invention] The water-in-oil type emulsification constituent of this invention can form the uniform coat which gave a suitable feeling of use (freshness, in the least admiration), was excellent in the elongation property when applying to the skin etc., and was excellent in water repellence. Moreover, the water-in-oil type emulsification constituent of this invention has the preservation stability which was excellent under low temperature and ordinary temperature, and which [hot] temperature environment. The emulsification cosmetics of this invention are excellent in water repellence, and excellent in the prevention effectiveness of messy makeup.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to a water-in-oil type emulsification constituent and emulsification cosmetics. In more detail A good emulsification condition is presented and there is no change of temperature and the emulsification condition by the passage of time. Stability, It excels in the stability under a low-temperature environment 0 degree C or less especially, and the feeling of use which felt refreshed fresh is given. At the time of spreading The amelioration effectiveness of the elongation by alkyl denaturation silicone is demonstrated notably. It not only forms a uniform spreading side, but It is related with the emulsification cosmetics excellent in the prevention effectiveness of messy makeup which consist of a water-in-oil type emulsification constituent in which good water repellence can be shown after spreading, and water-in-oil type emulsification constituent concerned.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the emulsification constituent of a water-in-oil type (W/O mold), the improvement in a feeling of use, temperature stability, etc. is planned, and various attempts are made. using volatile silicone oil as oils -- smoothly -- admiration -- improvement in feeling of use, such as admiration, is achieved in the least. For example, the emulsification cosmetics which become JP,2000-219609,A from volatile silicone oil, an organic denaturation clay mineral, and the water-in-oil type emulsification constituent with sufficient stability with which the value of HLB contains seven or less emulsifier and the emulsification constituent concerned are indicated.

[0003] However, the emulsification constituent of the water-in-oil type which contains volatile silicone oil as a principal component of oils has the problem that it does not return to the emulsification condition before freezing even if an emulsification condition is destroyed and it thaws this by being inferior to the emulsion stability under hot environments, and being easy to freeze under a low-temperature environment, and moreover freezing. Moreover, in the water-in-oil type emulsification constituent which uses only volatile silicone as oils, sufficient water repellence cannot be given to a spreading side, but when it considers as cosmetics, there is also a problem of being easy to generate messy makeup. Moreover, since the water-in-oil type emulsification constituent which uses only volatile silicone as oils does not have the enough elongation at the time of spreading, they are not freshness and the thing which can be satisfied in admiration in the least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention to a detail further. In addition, "mass %" shall be meant "%" below. Moreover, the evaluation criteria and the evaluation approach which followed each of the emulsification constituent obtained by the following examples and examples of a comparison are as follows.

[0072] [Feeling of use (freshness)] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "It is fresh."

[0073] (Valuation basis)

the inside of "O":ten persons -- eight or more persons -- the inside of "it is fresh", and reply "O":ten persons -- 6-7 persons -- the inside of "it is fresh", and reply "***":ten persons -- 4-5 persons -- "it is fresh" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- "it is fresh" and a reply [0074] [Feeling of use (in the least admiration)] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "There is admiration in the least."

[0075] (Valuation basis)

the inside of "O":ten persons -- eight or more persons -- the inside of "there is admiration in the least", and reply "O":ten persons -- 6-7 persons -- the inside of "there is admiration in the least", and reply "***":ten persons -- 4-5 persons -- "there is admiration in the least" and below the trinomial in reply "x":ten persons -- "there is admiration in the least" and a reply [0076] [Elongation] I had the emulsification constituent (sample) used for a ten female panel, and it evaluated based on the following criteria from the number of those who answered "There is sufficient elongation."

[0077] (Valuation basis)

"There being sufficient elongation" and below the trinomial in reply "x":ten persons answer [eight or more persons / 6-7 persons / 4-5 persons] "there is sufficient elongation" among "there is sufficient elongation", and reply "***":ten persons among "there is sufficient elongation", and reply "O":ten persons among "O":ten persons.

[Translation done.]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-48813
(P2003-48813A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K 7/00	N 4 C 0 8 3 C E
	7/42	7/42	
	7/48	7/48	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-233061(P2001-233061)

(22) 出願日 平成13年8月1日 (2001.8.1)

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 宮野 淳

神奈川県横浜市青葉区もえぎ野9-35

(72) 発明者 山本 剛

神奈川県横浜市港南区最戸1-17-1-501

(72) 発明者 野村 泰生

神奈川県横浜市港北区下田町6-2-3

(74) 代理人 100100066

弁理士 愛智 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油中水型乳化組成物および乳化化粧料

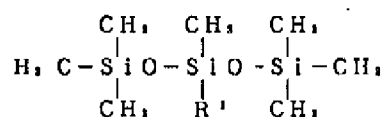
(57) 【要約】

【課題】 好適な使用感（みずみずしさ、さっぱり感）を与え、塗布するときの伸び特性に優れ、攪水性に優れた均一な被膜を形成することができ、低温・常温・高温の何れの温度環境下においても優れた保存安定性を有する油中水型乳化組成物（乳化化粧料）を提供すること。

【解決手段】 (a) 下記一般式1（式中、R¹は、炭素原子数4〜30のアルキル基である。）で示されるアルキル変性シリコーン（a1）を含む油剤0.1〜95質量%、(b) HLBの値が7以下の界面活性剤0.1〜25質量%、および(c) 水4.9〜95質量%を含む。

【化1】

- 一般式 1 :



【特許請求の範囲】

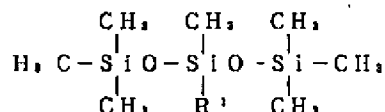
【請求項1】 (a) 下記一般式1で示されるアルキル変性シリコン (a1) を含む油剤0.1～95質量%、

(b) HLBの値が7以下の界面活性剤0.1～25質量%、および

(c) 水4.9～95質量%を含有する油中水型乳化組成物。

【化1】

一般式1:

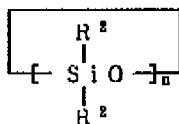


(式中、 R^1 は、炭素原子数4～30のアルキル基である。)

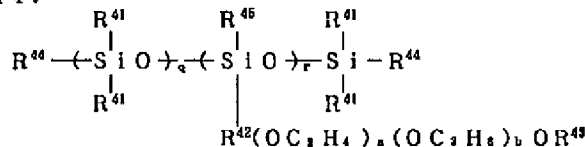
【請求項2】 前記(a)油剤の構成成分として、下記一般式2で示される環状シリコン (a2) を含有することを特徴とする請求項1に記載の油中水型乳化組成物。

【化2】

一般式2:



一般式4:



(式中、 R^{41} は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を表し、

R^{42} は、炭素原子数1～20の2価炭化水素基を表し、 R^{43} は、水素原子または一価の炭化水素基を表す。 a 、 b は、それぞれ、平均で0以上の数であり、 $a+b \geq 3$ である。 R^{44} は、互いに独立して、 R^{41} または $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ のいずれかで定義される基を表し、

R^{45} は、 R^{41} または $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ のいずれかで定義される基を表し、

q は平均で0以上の数であり、 r は平均で0以上の数である。但し、 $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ で表される基が分子中に平均で1以上存在し、平均分子量は250～1,000,000である。)

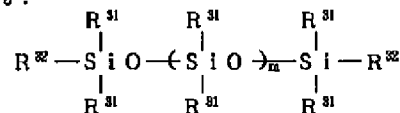
【請求項5】 請求項1乃至請求項4の何れかに記載の油中水型乳化組成物からなる乳化化粧料。

(式中、 R^2 は、互いに独立して、 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x は1以上の整数)で示される炭化水素基、水素原子、水酸基またはフェニル基含有基を表し、 n は3～12の整数を表す。)

【請求項3】 前記(a)油剤の構成成分として、下記一般式3で示される鎖状シリコン (a3) を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の油中水型乳化組成物。

【化3】

一般式3:



(式中、 R^{31} は、互いに独立して、メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基を表し、

R^{32} は、互いに独立して、 R^{31} で定義される基、水素原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルコキシ基またはビニル基を表し、 m は0以上の整数である。)

【請求項4】 前記(b)界面活性剤として、下記一般式4で表されるポリエーテル変性シリコンを含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載の油中水型乳化組成物。

【化4】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油中水型乳化組成物および乳化化粧料に関し、更に詳しくは、良好な乳化状態を呈し、温度および経時による乳化状態の変化がなくて安定性、特に0℃以下の低温環境下での安定性に優れ、かつみずみずしくさっぱりとした使用感を与え、また、塗布時には、アルキル変性シリコンによる伸びの改良効果を顕著に発揮し、均一な塗布面を形成するばかりでなく、塗布後に良好な撥水性を示すことのできる油中水型乳化組成物、および当該油中水型乳化組成物から構成される、化粧崩れの防止効果に優れた乳化化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、油中水型(W/O型)の乳化組成物においては、使用感、温度安定性等の向上を企図して種々の試みがなされている。油剤として揮発性シリコー

ン油を用いることによって、つるつる感、さっぱり感等の使用感の向上が図られている。例えば、特開平2000-219609号公報には、揮発性シリコーン油と、有機変性粘土鉱物と、HLBの値が7以下の乳化剤とを含有する安定性の良い油中水型乳化組成物、および当該乳化組成物からなる乳化化粧料が開示されている。

【0003】しかしながら、油剤の主成分として揮発性シリコーン油を含有する油中水型の乳化組成物は、高温環境下での乳化安定性に劣り、また、低温環境下で凍結しやすく、しかも凍結することによって乳化状態が破壊され、これを解凍しても凍結前の乳化状態に戻らないという問題がある。また、揮発性シリコーンのみを油剤とする油中水型乳化組成物では、十分な親水性を塗布面に付与することができず、化粧料としたときに化粧崩れが発生しやすいという問題もある。また、揮発性シリコーンのみを油剤とする油中水型乳化組成物は、塗布時の伸びが十分でないために、みずみずしさ、さっぱり感において満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このため、油中水型の乳化型組成物において、高温安定性、低温安定性（特に凍結したときの乳化状態の安定性）が良好で、かつ、みずみずしさ、さっぱり感等の使用感が優れ、伸び、親水性に満足できる製品の開発が望まれていた。

【0005】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、油剤の主成分として、揮発性シリコーンの代わりに、特定のアルキル変性シリコーンを含有する油中水型乳化組成物が、乳化安定性に優れ、優れた使用感を与え、塗布後の親水性・化粧崩れの防止効果などを改善させることができることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

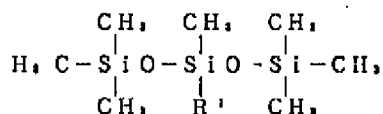
【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る油中水型乳化組成物は、(a) 下記一般式1で示されるアルキル変性シリコーン(a1)を含む油剤〔以下、「(a)成分」ともいう。〕0.1～95質量%、(b) HLBの値が7以下の界面活性剤〔以下、「(b)成分」ともいう。〕0.1～25質量%、および(c) 水〔以下、「(c)成分」ともいう。〕4.9～95質量%を含有することを特徴とする。

【0007】

【化5】

一般式1:



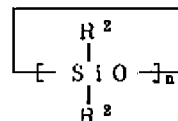
【0008】(式中、 R^1 は、炭素原子数4～30のアルキル基である。)

【0009】請求項2に係る油中水型乳化組成物は、前記(a)成分を構成する油剤として、前記アルキル変性シリコーン(a1)とともに、下記一般式2で示される環状シリコーン(a2)（揮発性シリコーン）を含有することを特徴とする。

【0010】

【化6】

一般式2:

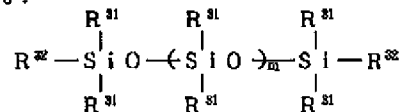


【0011】〔式中、 R^2 は、互いに独立して、 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x は1以上の整数)で示される炭化水素基、水素原子、水酸基またはフェニル基含有基を表し、 n は3～12の整数を表す。〕

【0012】請求項3に係る油中水型乳化組成物は、前記(a)成分を構成する油剤として、前記アルキル変性シリコーン(a1)とともに、下記一般式3で示される鎖状シリコーン(a3)を含有することを特徴とする。

【化7】

一般式3:



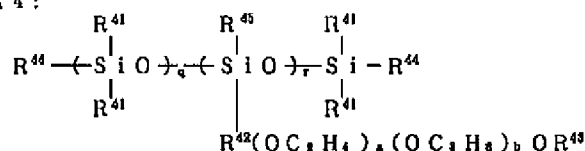
【0013】〔式中、 R^{31} は、互いに独立して、メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基を表し、 R^{32} は、互いに独立して、 R^{31} で定義される基、水素原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルコキシ基またはビニル基を表し、 m は0以上の整数である。〕

【0014】請求項4に係る油中水型乳化組成物は、前記(b)成分として、下記一般式4で表されるポリエーテル変性シリコーンを含有することを特徴とする。

【0015】

【化8】

一般式 4 :



【0016】〔式中、 R^{41} は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を表し、 R^{42} は、炭素原子数1~20の2価炭化水素基を表し、 R^{43} は、水素原子または一価の炭化水素基を表す。 a 、 b は、それぞれ、平均で0以上の数であり、 $a+b \geq 3$ である。 R^{44} は、互いに独立して、 R^{41} または $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ のいずれかで定義される基を表し、 R^{45} は、 R^{41} または $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ のいずれかで定義される基を表し、 q は平均で0以上の数であり、 r は平均で0以上の数である。但し、 $-\text{R}^{42}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{43}$ で表される基が分子中に平均で1以上存在し、平均分子量は250~1,000,000である。〕

【0017】請求項5に係る乳化化粧料は、本発明の油中水型乳化組成物からなることを特徴とする。

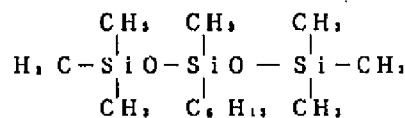
【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。
 <(a)成分>本発明の油中水型乳化組成物の(a)成分は、前記アルキル変性シリコーン(a1)を必須成分として含む油剤(油性成分)である。アルキル変性シリコーン(a1)を示す上記一般式1において、 R^1 で表されるアルキル基の炭素原子数は、4~30とされ、好ましくは6~20、より好ましくは8~12とされる。アルキル変性シリコーン(a1)の具体例としては、下記式(I)~(VII)で示される化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

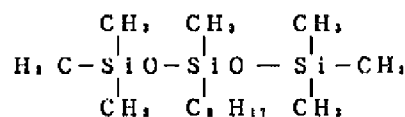
【0019】

【化9】

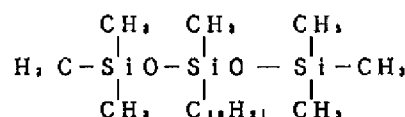
(I)



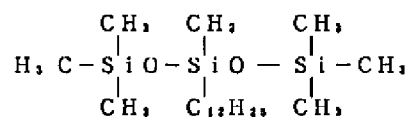
(II)



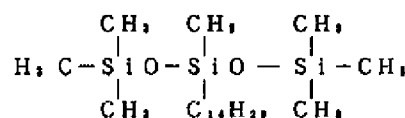
(III)



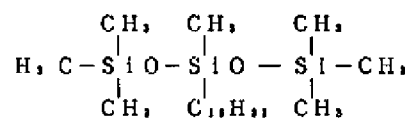
(IV)



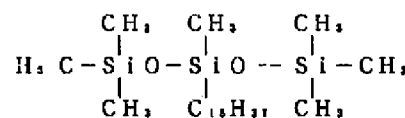
(V)



(VI)



(VII)



【0020】本発明の油中水型乳化組成物の(a)成分は、前記アルキル変性シリコーン(a1)のみから構成されていてもよいが、(a)成分を構成するものとして、他の油剤(油性成分)を併用することができる。アルキル変性シリコーン(a1)と併用される油剤としては、揮発性シリコーンを挙げることができる。ここに、揮発性シリコーンとしては、上記一般式2で示される環状シリコーン(a2)を好適なものとして挙げることができる。

【0021】かかる環状シリコーン(a2)を示す上記一般式2中、 R^2 は、互いに独立して、 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ (x は1以上の整数)で示される炭化水素基、水素原子、水酸基またはフェニル基含有基を表し、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。また、 n は3~12の

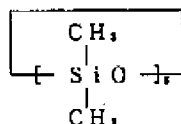
整数であり、4～6の整数であることが好ましい。

【0022】特に好適な環状シリコーン(a2)の具体例としては、下記式(VIII)～(X)で示される化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

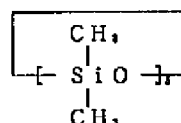
【0023】

【化10】

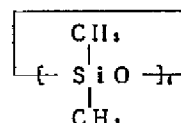
(VII) ドデカメチルシクロヘキサシロキサン



(IX) デカメチルシクロペンタシロキサン



(X) オクタメチルシクロテトラシロキサン

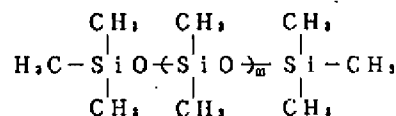


【0024】さらに、アルキル変性シリコーン(a1)と併用される油剤として、上記一般式3で示される鎖状シリコーン(a3)を好適なものとして挙げることができる。かかる鎖状シリコーン(a3)を示す上記一般式3中、R³¹は、互いに独立して、メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基を表し、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。また、上記一般式3中、R³²は、互いに独立して、R³¹で定義される基(メチル基、フェニル基含有基またはトリメチルシロキシ基)、水素原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルコキシ基またはビニル基を表し、メチル基であることが好ましい。また、繰返し数mは0以上の整数であり、乳化組成物(化粧料)に要求される性状などに応じて種々の重合度の鎖状シリコーン(a3)を選択することができる。好適な鎖状シリコーン(a3)としては、下記式(XI)で示されるジメチルポリシロキサン、下記式(XII)で示されるメチルフェニルポリシロキサンを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

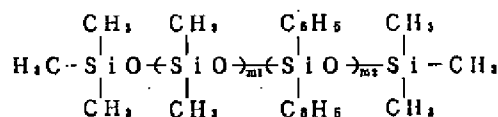
【0025】

【化11】

(XI)



(XII)



(式中、m1およびm2は0以上の数である。)

【0026】さらに、アルキル変性シリコーン(a1)と併用される油剤として、環状シリコーン(a2)および鎖状シリコーン(a3)以外のシリコーン油、液状イソパラフィン系炭化水素、エステル系炭化水素、パラフィン系炭化水素、スクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、アボガド油、パーム油、牛脂、ホホバ油、ポリアルキレングリコールポリエーテルおよびそのカルボン酸オリゴエステル化合物、テルペン系炭化水素油などを挙げることができる。

【0027】ここには、イソパラフィン系炭化水素としては、常圧における沸点が60～260℃の範囲にあるイソパラフィン系炭化水素を挙げることができ、例えば、エクソン社製のアイソパーA(登録商標)、同C、同D、同E、同G、同H、同K、同L、同M、シェル社のシェルゾール71(登録商標)、フィリップ社のソルトール100(登録商標)、同130、同220などを挙げることができる。

【0028】エステル系炭化水素としては、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキサン酸イソセチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリン、トリスステアリン酸グリセリル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸イソオクチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、ステアリン酸ステアリル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸ポリエチレングリコール、テトライソステアリン酸ペンタエリスリット、イソパルミチン酸オクチル、ヒバリン酸イソセチル、ヒバリン酸オクチルドデシル、乳酸オクチルドデシル、アジピン酸ジイソブチル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキサン

酸ネオペンチルグリコール、モノイソステアリン酸ポリグリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリイソステアリン酸ポリグリセリル、テトライソステアリン酸ポリグリセリル、ラウリン酸ヘキシル、ダイマー酸ジイソプロピル等を挙げることができる。

【0029】本発明の油中水型乳化組成物の(a)成分として、アルキル変性シリコーン(a1)と、他の油剤(油性成分)とを併用する場合において、(a)成分全量に対するアルキル変性シリコーン(a1)の割合としては、0.1質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは1質量%以上、特に好ましくは5質量%以上とされる。(a)成分全量に対するアルキル変性シリコーン(a1)の割合が過小である場合には、得られる乳化組成物において、さっぱりした使用感、伸びの改良効果、形成塗膜の良好な耐水性および親水性が得られない。

【0030】また、環状シリコーン(a2)を含有する本発明の油中水型乳化組成物(請求項2に係る乳化組成物)において、(a)成分全量に対する当該環状シリコーン(a2)の割合としては、5~95質量%であることが好ましい。また、鎖状シリコーン(a3)を含有する本発明の油中水型乳化組成物(請求項3に係る乳化組成物)において、(a)成分全量に対する当該鎖状シリコーン(a3)の割合としては、0.5~95質量%であることが好ましい。

【0031】本発明の油中水型乳化組成物における(a)成分の含有割合は、通常0.1~95質量%とされ、好ましくは0.1~60質量%とされる。(a)成分の含有割合が0.1質量%未満(油剤が過少)である場合には、アルキル変性シリコーン(a1)に起因する優れた性能・効果が得られないばかりでなく、乳化化粧料としての性能を十分に発揮することができない。一方、この割合が95質量%を超える(油剤が過多)場合には、好適な使用感が損なわれる。

【0032】<(b)成分>本発明の油中水型乳化組成物の(b)成分として含有される界面活性剤は、HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)の値が7以下のものである。HLBの値が7を超える界面活性剤では、親水性が高過ぎるために、安定な油中水型乳化組成物を調製することができず好ましくない。

【0033】本発明において、界面活性剤のHLBの値は、次のようにして測定された曇数Aから、下記の数式で求められる。

【0034】 $HLB = \text{曇数} A \times 0.89 + 1.11$

【0035】(曇数Aの測定法)曇数Aは、公知の方法〔西一郎他、「界面活性剤便覧」, 324~325項, 産業図書(株)(1965年)〕に準じて、以下のようにして測定される。無水の試料2.5gを秤量し、98%エタノールを加え25mlに定容(25mlメスフラ

スコ使用)する。次に、これを5mlホールビペットで分取し、50mlビーカーに入れ25℃の定温に保ち攪拌(マグネチックスターラー使用)しながら、2%フェノール水溶液で25mlビュレットを使用して滴定する。液が混濁したところを終点とし、この滴定に要した2%フェノール水溶液のml数を曇数Aとする。

【0036】(b)成分を構成するHLBの値が7以下の界面活性剤としては、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類;グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のグリセリン脂肪酸エステル類;POE(5)硬化ヒマシ油、POE(7.5)硬化ヒマシ油、POE(10)硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン硬化ヒマシ油;ポリエーテル変性シリコーンなどが挙げられる。

【0037】中でも、上記一般式4で表されるポリエーテル変性シリコーンが好ましい。(b)成分として好適なポリエーテル変性シリコーンを示す上記一般式4中、 R^{41} は、互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基を表し、水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 R^{42} は、炭素原子数1~20の2価炭化水素基を表し、炭素原子数3~6の2価炭化水素基であることが好ましい。また、 R^{43} は、水素原子または一価の炭化水素基を表し、水素原子またはメチル基であることが好ましい。a, bは、それぞれ、平均で0以上の数(但し、 $a+b \geq 3$ である。)であり、0~60の数であることが好ましい。 R^{44} および R^{45} は、それぞれ、 R^{41} で定義される水素原子、置換もしくは無置換の1価の炭化水素基、または $-R^{42}(OC_2H_4)_q(OC_3H_6)_rOR^{43}$ で定義される基である。qは平均で0以上の数であり、平均で1~500の数であることが好ましい。rは平均で0以上の数であり、平均で1~100の数であることが好ましい。このポリエーテル変性シリコーンの分子中には、 $-R^{42}(OC_2H_4)_q(OC_3H_6)_rOR^{43}$ で表される基が平均で1以上存在する。また、当該ポリエーテル変性シリコーンの平均分子量は250~1,000,000とされる。

【0038】(b)成分として特に好適に使用することのできるポリエーテル変性シリコーンとして、上記一般式4における R^{41} が水素原子またはメチル基; qが平均で1~500の数; rが平均で1~100の数; a, bが、それぞれ、平均で0~35の数であるものを挙げることができる。このような構造のポリエーテル変性シリコーンは、例えば「SILWET FZ-2191」、「SILWET SS-2803」(日本ユニカー製)等として市販されている。

【0039】上記に例示したHLBの値が7以下の界面活性剤は、単独または2種以上を組み合わせることにより、(b)成分として使用することができる。本発明

の油中水型乳化組成物における(b)成分の含有割合は、通常0.1～25質量%とされ、好ましくは0.5～10質量%とされる。(b)成分の含有割合が0.1質量%未満では、安定した乳化状態を呈する組成物を得ることができず、一方、この割合が25質量%を超えると、得られる油中水型乳化組成物にべたつきが生じて、みずみずしさを感じさせないなど、使用感の観点から好ましくない。

【0040】<(c)成分>本発明の油中水型乳化組成物の(c)成分として含有される水は、主として内相(水相)を構成する成分であり、精製水などを好適に使用することができる。なお、(c)成分として含有される水の一部が外相(油相)に存在していてもよい。本発明の油中水型乳化組成物における(c)成分の含有割合は、通常4.9～95質量%とされ、好ましくは25～90質量%、更に好ましくは50～90質量%とされる。(c)成分の含有割合が4.9質量%未満では、好

一般式5:



【0044】(式中、XはAl、FeIII、MnIII、CrIIIを表し；Yは、Mg、FeII、Ni、Zn、Liを表し；Zは、K、Na、Caを表し；Aは2～3の数を表す。)

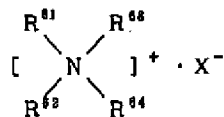
【0045】具体的にはモンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト等の天然または合成品(この場合、上記一般式5中の(OH)基がフッ素で置換されたもの)のモンモリロナイト群(市販品としてクニピア、スメクトン(いずれもクニミネ工業(株)製)、ビーガム(バンダービルド社製)、ラボナイト(ラポルテ社製)等がある。)、およびナトリウムシリシクマイカナトリウムまたはリチウムテニオライト等の名称で知られる合成雲母(市販品では、ダイモナイト、フッ素4ケイ素雲母(いずれもトピー工業(株)製))等があり、これらを好適に用いることができる。これらの水膨潤性粘土鉱物は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

【0046】水膨潤性粘土鉱物を処理するために使用する第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は、下記一般式6で表される化合物である。

【0047】

【化13】

一般式6:



【0048】(式中、R⁶¹は、炭素原子数10～22のアルキル基またはベンジル基を表し；R⁶²はメチル基または炭素原子数10～22のアルキル基を表し、R⁶³およびR⁶⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアル

適な使用感が損なわれる。一方、この含有割合が95質量%を超える場合には、乳化化粧料としての効果・性能を得ることができない。

【0041】本発明の油中水型乳化組成物(乳化化粧料)には、有機変性粘土鉱物が含有されていてもよい。かかる有機変性粘土鉱物としては、特に限定されるものでなく、一般に化粧品等において使用される公知の有機変性粘土鉱物を使用することができる。中でも、水膨潤性粘土鉱物を、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理したカチオン変性粘土鉱物が好適に用いられる。

【0042】ここに、水膨潤性粘土鉱物としては、例えばスメクタイト属に属する層状ケイ酸塩鉱物であって、下記一般式5で示される三層構造を有するコロイド性含水ケイ酸アルミニウム等の粘土鉱物が挙げられる。

【0043】

【化12】

キル基またはヒドロキシアルキル基を表し；Xはハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。)

【0049】上記一般式6で示される化合物の具体例としては、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アルキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および上記各化合物のクロリドに代えてブロミド化合物としたもの等、さらにジパルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等が挙げられる。これら第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

【0050】第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性

剤で処理したカチオン変性粘土鉱物は商業的にも入手可能であり、例えば「ベントン38」(ナショナルレッド社製)、「ビーガムウルトラ」(バンダービルド社製)などとして市販されており、これらを好適に用いることができる。

【0051】なお、上記の第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で水膨潤性粘土鉱物を処理する際には、非イオン性界面活性剤を併用してもよい。

【0052】このような非イオン性界面活性剤としては、例えばエチレンオキシド付加型界面活性剤、多価アルコール脂肪酸エステル型界面活性剤、ノニオン変性シリコン界面活性剤等が挙げられる。

【0053】エチレンオキシド付加型界面活性剤としては、具体的にはポリオキシエチレン2〜30モル付加(以下、「POE(2〜30)」等と略す)オレイルエーテル、POE(2〜35)ステアリルエーテル、POE(2〜20)ラウリルエーテル、POE(1〜20)アルキルフェニルエーテル、POE(6〜18)ベヘニルエーテル、POE(5〜25)2-デシルペンタデシルエーテル、POE(3〜20)2-デシルテトラデシルエーテル、POE(3〜20)2-デシルテトラデシルエーテル、POE(8〜16)2-オクチルデシルエーテル等のエーテル型界面活性剤；POE(4〜60)硬化ヒマシ油、POE(3〜14)脂肪酸モノエステル、POE(6〜30)脂肪酸ジエステル、POE(5〜20)ソルビタン脂肪酸エーテル等のエステル型界面活性剤；POE(2〜30)グルセリルモノイソステアレート、POE(10〜60)グルセリルトリイソステアレート、POE(7〜50)硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE(12〜60)硬化ヒマシ油トリイソステアレート等のエーテルエステル型界面活性剤などが例示される。

【0054】多価アルコール脂肪酸エステル型界面活性剤としては、具体的にはデカグリセリルテトラオレート、ヘキサグリセリルトリイソステアレート、テトラグリセリルジイソステアレート、ジグリセリルジイソステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステルや、グリセリルモノイソステアレート、グリセリルモノオレートなどが例示される。

【0055】ノニオン変性シリコン界面活性剤としては、具体的にはジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体等の変性シリコンなどが挙げられる。

【0056】本発明の油中水型乳化組成物の外相(連続相)となる油相には、油剤である(a)成分および有機変性粘土鉱物(任意成分)のほか、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加成分を配合することができる。かかる添加成分としては、例えば通常、化粧品、医薬部外品等に用いられる成分として、油溶性高分子、粉末、高分子顆粒等を配合することができる。

【0057】本発明の油中水型乳化組成物の内相となる

水相には、(c)成分である水のほか、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加成分を配合することができる。水相を構成する成分としては、例えば、化粧品、医薬品、医薬部外品等に用いられる成分として、ビタミンB群、ビタミンCおよびその誘導体、パントテン酸およびその誘導体、ビオチン等のビタミン類などの水溶性活性物質、グルタミン酸ナトリウム、アルギニン、アスパラギン酸、クエン酸、酒石酸、乳酸などの緩衝剤、EDTAなどのキレート剤などの他、水溶性紫外線吸収剤、各種色素等を配合することができるが、これらに限定されるものでない。

【0058】本発明の乳化組成物の内相(水相)は、油剤からなる微粒子が分散されてなる水中油型(O/W型)エマルジョンからなるものであってもよく、このようなエマルジョンを内相(分散粒子)とする乳化組成物(O/W/O型エマルジョン)も本発明の範囲に包含される。

【0059】本発明の油中水型乳化組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、多価アルコールおよびその誘導体ならびに保湿剤を配合することができ、これにより保湿効果を高めることができる。

【0060】ここに、多価アルコールおよびその誘導体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の2価のアルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の3価のアルコール；ペンタエリスリトール等の4価のアルコール；キシリトール等の5価のアルコール；ソルビトール、マンニトール等の6価のアルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール共重合体；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等の2価のアルコールアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテ

ル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等の2価のアルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジバート、エチレングリコールジサクシネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の2価のアルコールエーテルエステル類；キシラルアルコール、セラキラルアルコール、パチラルアルコール等のグリセリンモノアルキルエーテル；ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリスリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等の糖アルコールのほか、グリソリッド、テトラヒドロフルフリルアルコール、POEテトラヒドロフルフリルアルコール、POPブチルエーテル、POP・POEブチルエーテル、チルポリオキシプロピレングリセリンエーテル、POPグリセリンエーテル、POPグリセリンエーテルリン酸、POP・POEペンタエリスリトールエーテル等が挙げられる。

【0061】保湿剤としては、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸モノ塩、d1-ピロリドンカルボン酸モノ塩、短鎖可溶性コラーゲン、イサヨイヨバラ抽出液、セイヨウノコギリソウ抽出物などが挙げられる。

【0062】また、本発明の油中水型乳化組成物の好適な使用感などを損なわない範囲で、水溶性高分子を配合することも可能である。このような水溶性高分子としては、天然の水溶性高分子、半合成の水溶性高分子、合成の水溶性高分子、無機の水溶性高分子等が挙げられる。

【0063】天然の水溶性高分子としては、例えばアラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、

カンテン、クインシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸等の植物系水溶性高分子；キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系水溶性高分子；コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系水溶性高分子等が挙げられる。

【0064】半合成の水溶性高分子としては、例えばカルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系水溶性高分子；メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系水溶性高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系水溶性高分子等が挙げられる。

【0065】合成の水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー（商品名「カーボボール」）等のビニル系水溶性高分子；ポリエチレングリコール（分子量20,000、4,000、6,000）等のポリオキシエチレン系水溶性高分子；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体共重合系水溶性高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系水溶性高分子；ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等が挙げられる。

【0066】無機の水溶性高分子としては、例えばベントナイト、ケイ酸AlMg（商品名「ビーガム」）、ラボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等が挙げられる。

【0067】本発明の乳化組成物には、上記添加成分以外にも、通常化粧品や医薬品の分野で配合されている各種成分を配合することができる。

【0068】また、本発明の効果を損なわない範囲でアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等を配合することも可能である。

【0069】本発明の油中水型乳化組成物は、例えば化粧品、医薬部外品、医薬品分野において、皮膚化粧品、毛髪化粧品、皮膚外用剤などとして利用される。優れた使用感を有するので乳化化粧品として使用されることが望ましい。

【0070】本発明の油中水型乳化組成物は、常法に従って製造することができる。ここに、製造方法の一例を示せば、アルキル変性シリコーン（a1）を含む（a）成分（油剤）と、（b）成分（界面活性剤）とを均一に混合（予備混合）し、得られる予備混合物を攪拌しながら、（c）成分である水を徐々に添加し、更に均一に攪

拌する方法を挙げることができる。その他の任意成分は、(a)成分と(b)成分との予備混合時に添加しても良く、乳化後に添加しても良い。

【0071】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。なお、以下において「％」は「質量％」を意味するものとする。また、以下の実施例および比較例により得られた乳化組成物の各々について行った評価項目および評価方法は次のとおりである。

【0072】〔使用感(みずみずしさ)〕10名の女性パネルに乳化組成物(試料)を使用してもらい、「みずみずしい」と回答した者の人数から下記の基準に基づいて評価した。

【0073】(評価基準)

「◎」: 10名中8名以上が「みずみずしい」と回答

「○」: 10名中6～7名が「みずみずしい」と回答

「△」: 10名中4～5名が「みずみずしい」と回答

「×」: 10名中3名以下が「みずみずしい」と回答

【0074】〔使用感(さっぱり感)〕10名の女性パネルに乳化組成物(試料)を使用してもらい、「さっぱり感がある」と回答した者の人数から下記の基準に基づいて評価した。

【0075】(評価基準)

「◎」: 10名中8名以上が「さっぱり感がある」と回答

「○」: 10名中6～7名が「さっぱり感がある」と回答

「△」: 10名中4～5名が「さっぱり感がある」と回答

「×」: 10名中3名以下が「さっぱり感がある」と回答

【0076】〔伸び〕10名の女性パネルに乳化組成物(試料)を使用してもらい、「十分な伸びがある」と回答した者の人数から下記の基準に基づいて評価した。

【0077】(評価基準)

「◎」: 10名中8名以上が「十分な伸びがある」と回答

「○」: 10名中6～7名が「十分な伸びがある」と回答

「△」: 10名中4～5名が「十分な伸びがある」と回答

「×」: 10名中3名以下が「十分な伸びがある」と回答

【0078】〔化粧崩れの防止効果〕10名の女性パネルに乳化組成物(試料)を使用してもらい、平均気温3

0℃の晴れた日に野外で活動した際に、「化粧崩れがない」と回答した者の人数から下記の基準に基づいて評価した。

【0079】(評価基準)

「◎」: 10名中8名以上が「化粧崩れがない」と回答

「○」: 10名中6～7名が「化粧崩れがない」と回答

「△」: 10名中4～5名が「化粧崩れがない」と回答

「×」: 10名中3名以下が「化粧崩れがない」と回答
崩れがないと回答

【0080】〔撈水性〕10名の女性パネルに乳化組成物(試料)を使用してもらい、プールで10分間、水泳をした後、「塗布直後からの撈水性に変化がない」と回答した者の人数から下記の基準に基づいて評価した。

【0081】(評価基準)

「◎」: 10名中8名以上が「塗布直後からの撈水性に変化がない」と回答

「○」: 10名中6～7名が「塗布直後からの撈水性に変化がない」と回答

「△」: 10名中4～5名が「塗布直後からの撈水性に変化がない」と回答

「×」: 10名中3名以下が「塗布直後からの撈水性に変化がない」と回答

【0082】〔低温安定性〕乳化組成物(試料)を-10℃の温度条件下に1ヶ月放置した後、目視により乳化状態を観察し、下記の基準に基づいて評価した。

【0083】(評価基準)

「◎」: 異常なし

「○」: 一部でわずかに油浮きがみられた

「△」: 油浮きがみられた

「×」: 分離した。

【0084】〔常温安定性〕乳化組成物(試料)を25℃の温度条件下に1ヶ月放置した後、目視により乳化状態を観察し、低温安定性と同一の基準に基づいて評価した。

【0085】〔高温安定性〕乳化組成物(試料)を40℃の温度条件下に1ヶ月放置した後、目視により乳化状態を観察し、低温安定性と同一の基準に基づいて評価した。

【0086】＜実施例1～9および比較例1～4＞下記表1に示す配合処方に従って、乳化組成物(クリーム)を常法により調製した。得られた乳化組成物の各々について、使用感(みずみずしさ・さっぱり感)、伸び、化粧崩れの防止効果、撈水性、安定性(低温・常温・高温)について評価した。結果を下記表2に示す。

【0087】

【表1】

成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
アルキル変性シリコーン (a1)	*1	20.0		5.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0				
アルキル変性シリコーン (a1)	*2		20.0										
環状シリコーン (a2) (デカメチルシクロペンタシロキサン)			15.0	19.0	7.5	10.0		14.0	7.5	15.0	20.0	15.0	10.0
環状シリコーン (a2) (オクタメチルシクロテトラシロキサン)					7.5	5.0				5.0		5.0	10.0
顆状シリコーン (a3)	*3						15.0		7.5				
顆状シリコーン (a3)	*4							1.0					
(b) ポリエーテル変性シリコーン	*5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0
(b) ポリエーテル変性シリコーン	*6											3.0	
有機変性粘土鉱物	*7	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(c) 精製水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
ジプロピレングリコール		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
L-グルタミン酸ソーダ		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0088】*1：上記式(II)で示される化合物（一般式1のR¹は-C₈H₁₇）

*2：上記式(IV)で示される化合物（一般式1のR¹は-C₁₂H₂₅）

【0089】*3：ジメチルポリシロキサン〔粘度5m²/s（25℃）〕「L-45（5）」（日本ユニカー（株）製）

*4：高重合ジメチルポリシロキサン（重合度7,000以上）「FZ-3112」（日本ユニカー（株）製）

【0090】*5：上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコーン

・式中、R⁴⁴はメチル基

・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基

・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基

・式中、R⁴³は水素原子

・式中、a=10、b=0、

・式中、q=400、r=8

・HLB=3.5

【0091】*6：上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコーン

・式中、R⁴⁴はメチル基

・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基

・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価の炭化水素基

・式中、R⁴³はメチル基

・式中、a=8、b=0、

・式中、q=100、r=10

・HLB=8

【0092】

*7：「ベントン38」（ナショナルレッド社製）

【0093】

【表2】

評 価 項 目	実 施 例									比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
使用感（みずみずしさ）	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	△	△	△
使用感（さっぱり感）	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	△	△	○
伸び	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×	×
化粧崩れの防止効果	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×
撥水性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
低温安定性（-10℃）	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
常温安定性（25℃）	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○
高温安定性（40℃）	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○

【0094】表2の結果から明らかなように、実施例1～9に係る乳化組成物は、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲（-10～40℃）における保存安定性に優れている。

【0095】＜実施例10＞下記の処方に従って、成分（6）～（11）、成分（13）を、室温にて混合して均一分散させて油相成分（油剤および任意成分）を得た。一方、成分（1）に成分（2）、成分（4）、成分（5）を加え、ここに、さらに成分（3）に成分（1

2)を溶解したものを加えて水相成分を得た。この水相成分を前記油相成分に徐添し、ホモミキサーで均一分散後、乳化粒子を整え、本発明の油中水型乳化組成物である保湿クリーム(乳化化粧料)を調製した。

【0096】〔配合処方〕

- (1) 精製水：残部
- (2) グリシン：1.0質量%
- (3) 1,3-ブチレングリコール：5.0質量%
- (4) トレハロース：3.0質量%
- (5) ダイナマイトグリセリン：5.0質量%
- (6) 上記式(III)で示される化合物(一般式1のR¹は-C₁₀H₂₁)からなるアルキル変性シリコン(a1)：10.0質量%
- (7) デカメチルシクロペンタシロキサン：6.0質量%

(8) オクタメチルシクロテトラシロキサン：4.0質量%

(9) 上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコン：2.0質量%

- ・式中、R⁴⁴はメチル基
- ・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基
- ・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基
- ・式中、R⁴³は水素原子
- ・式中、a=80、b=0
- ・式中、q=80、r=5
- ・HLB=5.0

(10) 有機変性粘土鉱物「ベントン27」(ナショナルレッド社製)：3.0質量%

(11) ビタミンE-アセテート：1.0質量%

(12) メチルパラベン：適量

(13) 香料：適量

【0097】得られた保湿クリームについて、上述の評価項目について同様に評価した結果、当該保湿クリーム(実施例10に係る乳化組成物)は、使用感(みずみずしさ、さっぱり感)、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲(-10~40℃)における保存安定性に優れていた。

【0098】＜実施例11(O/W/O型クリーム)＞
下記の処方に従って、成分(1)~(10)でO/Wエマルジョンを調製した後、成分(11)~(15)を均一分散した油相成分に、上記のO/Wエマルジョンを徐添し、ディスパーにて均一分散することにより、O/W/O型エマルジョンからなるクリームを得た。得られたエマルジョンは安定性が良好で、優れた使用感を有していた。

【0099】〔配合処方〕

- (1) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油：2.0質量%
- (2) ベヘニルアルコール：6.0質量%
- (3) 流動パラフィン：12.0質量%
- (4) ワセリン：3.0質量%

(5) ビタミンE-アセテート：1.0質量%

(6) イオン交換水：残部

(7) 1,3-ブチレングリコール：5.0質量%

(8) アスコルビン酸：0.5質量%

(9) アルブチン：2.0質量%

(10) フェノキシエタノール：適量

(11) 上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコン：2.0質量%

- ・式中、R⁴⁴はメチル基
- ・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基
- ・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基
- ・式中、R⁴³は水素原子
- ・式中、a=10、b=4、
- ・式中、q=300、r=10
- ・HLB=3.5

(12) 有機変性粘土鉱物「ベントン38」(ナショナルレッド社製)：3.0質量%

(13) デカメチルシクロペンタシロキサン：3.0質量%

(14) 上記式(II)で示される化合物(一般式1のR¹は-C₈H₁₇)からなるアルキル変性シリコン(a1)：8.0質量%

(15) 香料：適量

【0100】得られたO/W/O型クリームについて、上述の評価項目について同様に評価した結果、当該O/W/O型クリーム(実施例11に係る乳化組成物)は、使用感(みずみずしさ、さっぱり感)、伸び、化粧崩れの防止効果、撥水性に優れ、かつ広い温度範囲(-10~40℃)における保存安定性に優れていた。

【0101】＜実施例12(W/O型サンスクリーン剤)＞
下記の処方に従って、油相成分(1)~(5)を混合して55℃に加温した。他方、水相成分(6)~(12)を混合して55℃に加温した。次いで、ゆっくり攪拌しながら、前記油相成分中に前記水相成分を滴下した。当該水相成分の滴下完了後、40℃まで冷却しゆっくり攪拌した。これにより、安定性の良好なW/O型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0102】〔配合処方〕

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン：9.5質量%

(2) 上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコン：3.5質量%

- ・式中、R⁴⁴はメチル基
- ・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基
- ・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基
- ・式中、R⁴³は水素原子
- ・式中、a=10、b=0
- ・式中、q=400、r=8
- ・HLB=3.5

(3) イソプロピルラノレート：1.0質量%

(4) ラノリンアルコール／ミネラルオイル（鉱物油）：3.5質量%

(5) 上記式(II)で示される化合物（一般式1のR¹は-C₈H₁₇）からなるアルキル変性シリコーン（a1）：2.0質量%

(6) 精製水：残部

(7) プロピレングリコール：5.0質量%

(8) 塩化ナトリウム：0.8質量%

(9) カルボキシビニルポリマー：0.3質量%

(10) pH調整剤：適量

(11) 防腐剤：適量

(12) 香料：適量

【0103】得られたW/O型サンスクリーン剤について、上述の評価項目について同様に評価した結果、当該W/O型サンスクリーン剤（実施例12に係る乳化組成物）は、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、攪水性に優れ、かつ広い温度範囲（-10～40℃）における保存安定性に優れていた。

【0104】＜実施例13（W/O型サンスクリーン剤）＞下記の処方に従って、油相成分（1）～（10）を混合し、65～70℃に加温した。他方、水相成分（11）～（12）を65～70℃に加温した。次いで、ゆっくり攪拌しながら油相成分中に水相成分を滴下した。水相成分の滴下完了後、25℃まで冷却しゆっくり攪拌した。これにより、安定性の良好なW/O型エマルジョンからなるサンスクリーン剤を得た。

【0105】〔配合処方〕

(1) 高重合ジメチルポリシロキサン（ゴム状）：1.0質量%

(2) デカメチルシクロペンタシロキサン：12.0質量%

(3) 上記式(II)で示される化合物（一般式1のR¹は-C₈H₁₇）からなるアルキル変性シリコーン（a1）：12.0質量%

(4) 上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコーン：1.5質量%

・式中、R⁴⁴はメチル基

・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基

・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基

・式中、R⁴³はメチル基

・式中、a=8、b=0、

・式中、q=100、r=10

・HLB=3.5

(5) ラノリンアルコール：0.75質量%

(6) モノステアリン酸グリセリン：1.75質量%

(7) ジプロピレングリコール：5.0質量%

(8) 上記一般式4で示されるポリエーテル変性シリコーン：3.0質量%

・式中、R⁴⁴はメチル基

・式中、R⁴¹、R⁴⁵はメチル基

・式中、R⁴²は炭素原子数3の2価炭化水素基

・式中、R⁴³はメチル基

・式中、a=0、b=10

・式中、q=50、r=10

・HLB=1.0

(9) 酸化チタン（MT-100テイカ）：8.0質量%

(10) バラベン：0.2質量%

(11) 精製水：54.6質量%

(12) 塩化ナトリウム：0.2質量%

【0106】得られたW/O型サンスクリーン剤について、上述の評価項目について同様に評価した結果、当該W/O型サンスクリーン剤（実施例13に係る乳化組成物）は、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、伸び、化粧崩れの防止効果、攪水性に優れ、かつ広い温度範囲（-10～40℃）における保存安定性に優れていた。

【0107】

【発明の効果】本発明の油中水型乳化組成物は、好適な使用感（みずみずしさ、さっぱり感）を与え、皮膚などに塗布するときの伸び特性に優れ、攪水性に優れた均一な被膜を形成することができる。また、本発明の油中水型乳化組成物は、低温・常温・高温の何れの温度環境下においても優れた保存安定性を有する。本発明の乳化化粧料は、攪水性に優れ、化粧崩れの防止効果に優れている。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB051 AB242 AB332 AB442
AC012 AC022 AC072 AC122
AC172 AC422 AC482 AC532
AC582 AC732 AD042 AD092
AD151 AD152 AD161 AD162
AD171 AD172 AD212 AD392
AD642 AD662 BB01 CC05
CC19 DD32 DD34 EE01 EE06
EE07 EE17